

Abstract attached

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70460

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 63/00				
C 0 8 L 61/14	LMR			
C 0 9 B 67/20		K		
		E		
C 0 9 D 11/02	PTF			
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-217635

(22) 出願日 平成5年(1993)9月1日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 巢鴨 等

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 仁科 博喜

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 間 清二

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 アゾレーキ顔料およびオフセットインキ

(57) 【要約】

【目的】少量のロジン処理でも、ビヒクルへの濡れが向上することから、フラッシング時間が短縮され、排水の着色も小さく、乾燥、粉碎顔料でも優れた分散性、鮮明性、流動性を有し、且つブロンズの少ないモノアゾレーキ顔料を提供する。

【構成】可溶性基を有する芳香族アミンのジアゾニウム塩とカップラー成分とをカップリングさせたアゾ染料をロジン変性フェノール樹脂とロジンとの分散液の存在下にレーキ用金属塩によりレーキ化してなるアゾレーキ顔料および該顔料とオフセットインキビヒクルとからなるオフセットインキ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可溶性基を有する芳香族アミンのジアゾニウム塩とカップラー成分とをカップリングさせたアゾ染料をロジン変性フェノール樹脂とロジンとの分散液の存在下にレーキ用金属塩によりレーキ化してなるアゾレーキ顔料。

【請求項2】 請求項1記載のアゾレーキ顔料とオフセットインキビヒクルとからなるオフセットインキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、オフセット印刷インキ用として有用なアゾレーキ顔料および該顔料を用いたオフセットインキに関する。さらに詳しくは、フラッシング適性、機械的分散性、ぬれ等の分散性を向上せしめたモアゾレーキ顔料および該顔料を用いたオフセットインキに関する。

【0002】

【従来の技術】可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分とし、 β -オキシナフトエ酸、 β -ナフトール等をカップラー成分としてカップリングして得られたモノアゾレーキ顔料は、印刷インキ、塗料、プラスチックの着色等の各種用途に広く使用されている。これらのモノアゾレーキ顔料は、その色調を透明、鮮明にするため、また分散性を向上させるためロジン処理がなされてきた。このロジン処理は、通常カップラー成分中または染料中にロジンのアルカリ塩溶液（いわゆるロジンソープ）を添加し、ついで塩化カルシウム等のレーキ用金属塩を添加してロジンを不溶性のロジンレーキ金属塩として顔料の表面に析出させる方法である。

【0003】上記のロジン処理は、顔料の粒子形状を微細に制御し、透明性、鮮明性を向上させるとともに、かつ顔料の被覆物質として凝集を抑え、分散性を向上させるという優れた効果を有する。しかし従来の処理方法では十分にその効果を発揮しているとはいえない。特にオフセットインキ用顔料は分散性を向上させるために顔料に対し、10～30wt%もの多量のロジンを使用している。しかし、多量にロジンを使用することは、流動性の低下、あるいは耐水性不良に起因する印刷適性の低下等の多くの弊害を伴い、また、ロジンの使用を低減させると、透明性、鮮明性の低下、ブロンズの増大、フラッシング性の低下が起こり、乾燥、粉砕顔料では分散性の低下等を伴った。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、少量のロジンでも顔料を効率良く被覆する表面処理技術が望まれていた。本発明は、少量のロジン処理でも、ビヒクルへの濡れが向上することから、フラッシング時間が短縮され、排水の着色も小さく、乾燥、粉砕顔料でも優れた分散性、鮮明性、流動性を有し、且つブロンズの少ないモノアゾレーキ顔料、その製造方法及びオフセットインキを

提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、可溶性基を有する芳香族アミンのジアゾニウム塩とカップラー成分とをカップリングさせたアゾ染料をロジン変性フェノール樹脂とロジンとの分散液の存在下にレーキ用金属塩によりレーキ化してなるアゾレーキ顔料に関する。さらに本発明は上記アゾレーキ顔料とフセットインキビヒクルとからなるオフセットインキに関する。

10 【0006】本発明において可溶性基を有する芳香族アミンとしては、例えば1-アミノ-4-メチルベンゼン-2-スルホン酸（ p -トルイジン- m -スルホン酸）、1-アミノ-4-メチル-5-クロロベンゼン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-クロロ-5-メチルベンゼン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-メチルベンゼン-3-スルホン酸、1-アミノ-3-メチルベンゼン-4-スルホン酸等が例示される。本発明のカップラー成分は、 β -オキシナフトエ酸が代表的であるが、 β -ナフトール、アセトアセトアニライドであっても良い。また上記カップラー成分の誘導体、例えば、低級アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子で置換された化合物であっても良い。

【0007】本発明のモノアゾ染料は、公知の製造方法により製造できる。すなわち、可溶性基を有する芳香族アミンを常法に従ってジアゾ化し、一方、カップラー成分を常法に従って調製し、両者を常法に従ってカップリングすればよい。得られた染料をロジンとロジン変性フェノール樹脂の分散液の存在下にレーキ化すると顔料が析出する。ジアゾ成分中に予め顔料レーキ化用金属を加えておきカップリングさせてもよい。顔料レーキ化用金属としては、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マンガン等が例示される。

【0008】本発明は、ロジン変性フェノール樹脂をロジンの水可溶性塩に分散して添加して、顔料表面を被覆処理するものである。ロジンの水可溶性塩には、ロジンのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等がある。本発明で使用されるロジン変性フェノール樹脂としては次のようなものがある。例えば、 p -オクチルフェノール、 p -ノニルフェノールのような p -アルキルフェノールとバラホルムアルデヒド及びロジンをトルエン等の有機溶剤に溶解させ、酸、或いはアルカリ触媒下反応後、グリセリン、ペンタエリスリトールのようなポリオールでエステル化したロジン変性フェノール樹脂、あるいは、ロジンを加熱溶融し、レゾール樹脂を加えて反応後、グリセリンでエステル化したロジン変性フェノール樹脂、あるいは、ロジンのグリセリンエステルにレゾール樹脂を加えて反応させたロジン変性フェノール樹脂、あるいはロジン変性アルキド樹脂とフェノール樹脂を反応させたロジン変性フェノール樹脂等がある。

50 【0009】ロジン変性フェノール樹脂は、溶剤等を含

むオフセットインキ用ビヒクルとして添加することができる。すなわち、ロジン変性フェノール樹脂20～50重量部、アマニ油、桐油、大豆油等の植物油0～30重量部、*n*-パラフィン、イソパラフィン、アロマチック、ナフテン、 α -オレフィン等の溶剤10～60重量部からなるインキ用ビヒクルが使用できる。例えば、ロジン変性フェノール樹脂50重量部に対し、アマニ油20重量部、インキ用高沸点溶剤30重量部を加え、200℃程度に加熱溶解して得られたオフセットインキ用ビヒクルが好ましい。このオフセットインキ用ビヒクルをロジンの水可溶性塩、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等に予め分散させておき、カップラ成分又は染料に添加する。

【0010】本発明の被覆処理されたモノアゾレーキ顔料は、例えば、ロジン変性フェノール樹脂を含むオフセットインキ用ビヒクルをロジンの水可溶性塩に添加し、20～40℃の温度範囲で攪拌して分散させ、この分散液をモノアゾレーキ染料中へ加え、ついで10～90℃の温度範囲でレーキ用金属を加えレーキ化して製造される。ロジンの使用量は、染料に対し3～30重量%、好ましくは10～25重量%である。ロジン変性フェノール樹脂の使用量は、染料に対し1～30重量%、好ましくは3～20重量%であり、ロジンに対し、5～400重量%、好ましくは10～100重量%の範囲で添加される。

【0011】本発明はオフセットインキは、オフセットインキ用ビヒクルに被覆処理した顔料を分散したものである。オフセットインキ用ビヒクルは例えば、ロジン変性フェノール樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂、またはこれらの乾性油変性樹脂等の樹脂20～50重量部、アマニ油、桐油、大豆油等の植物油0～30重量部、*n*-パラフィン、イソパラフィン、アロマチック、ナフテン、 α -オレフィン等の溶剤10～60重量部からなる。このオフセットインキ用ビヒクルに本発明の被覆処理されたモノアゾレーキ顔料を配合し、その他のインキ溶剤、ドライヤー、レベリング改良剤等、各種の公知のインキ用添加剤を配合して印刷インキ組成物とされる。

【0012】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。例中、特に断りの無い限り、部は重量部、%は重量%を意味する。

実施例1

1-アミノ-4-メチルベンゼン-2-スルホン酸90.6部、1-アミノ-4-メチルベンゼン-3-スルホン酸2.9部、2-アミノナフタレン-1-スルホン酸1.8部を水1500部と水酸化ナトリウム20部からなる溶液に溶解する。これに35%塩酸124部を加え酸析後、水1000部を加え0℃に冷却する。水1000部と亜硫酸ナトリウム35部からなる溶液を加え、3℃以下で30分間攪拌してジアゾ成分を得た。

【0013】 β -オキシナフトエ酸95部を水3000部と水酸化ナトリウム51部とからなる溶液に溶解し、15℃に冷却したものをカップラ成分とする。カップラ成分にジアゾ成分を20分間で滴下し、カップリング反応を進め、30分間攪拌して染料を得た。次にタマノール361（荒川化学工業社製ロジン変性フェノール樹脂）を50部、アマニ油20部、5号ソルベント（日本石油株式会社製）30部を200℃で合成した先述のオフセットインキ用ビヒクル10.6部（染料に対し5%）を25%ロジンソープ127.2部（染料に対し樹脂固形分として15%）に加え、30℃で分散させた。このビヒクル-ロジン分散液を上記染料に加え、1%水酸化ナトリウムでpH11.5に調整した。これに35%塩化カルシウム水溶液を300部加え、1時間攪拌を続けてレーキ化反応を完結した。この時のpHは11.0であった。これを70℃に加熱後、濾過、水洗して顔料分254部のウェットケーキ状態のモノアゾレーキ顔料（顔料分は24.5%）を得た。

【0014】比較例1

ビヒクル-ロジン分散液の代わりに25%ロジンソープ127.2部を使用した他は、上記と同様に操作してウェットケーキ状態のモノアゾレーキ顔料（顔料分は24.8%）を得た。

比較例2

ビヒクル-ロジン分散液の代わりに25%ロジンソープ169.6部を使用した他は上記と同様に操作してウェットケーキ状態のモノアゾレーキ顔料（顔料分は23.5%）を得た。実施例1及び比較例1、2で得られた顔料のオフセットインキ試験を実施した。使用ビヒクルはタマノール361 50部に対し、アマニ油20部、5号ソルベント30部を加え、200℃に加熱して溶解させた。このビヒクル98部にオクチル酸アルミニウム2部を加えオフセットインキ用ビヒクルとし、次の試験を実施した。

【0015】（フラッシング適性）オフセットインキ用ビヒクル200gを11テストフラッシャーに入れ、60℃に調製後、顔料分106gのウェットケーキを加え攪拌した。比較例1の顔料は16分、比較例2の顔料は14分でフラッシングが終了したが、実施例1の顔料は12分で終了した。また、フラッシング排水の着色度は、実施例1の顔料が最も小さく、他の着色度は大きかった。このことは、顔料のビヒクル処理によりインキビヒクルへの濡れが向上したことを意味する。排水後、ビヒクル84gを加え、110℃、70mmHgで1時間減圧加熱攪拌してインキ中、及び顔料中の結晶水を除去した。冷却後、ビヒクル110.5部、インキ溶剤78.5gを添加して取り出し、3本ロールで練肉分散し、ビヒクルとインキ溶剤の計45gを加え、タックが7.0になるように調製した。

【0016】（流動性）流動性は、スプレッドメータ

5

一、60秒値(半径)で数値化した。比較例1の顔料が、19.2、比較例2の顔料が18.8に対し、実施例1の顔料は19.4と流動性が良好であった。

(鮮明性)各濃色インキ0.2gを白インキ(酸化チタンを上記ビヒクルに分散して作成した)5.0gに混ぜて淡色インキを作成した。カラーマシン(日本電色製Σ-80)で測色し、マンセルC値で比較すると、比較例1が12.12、比較例2が12.46に対し、実施例1は12.41であった。比較例1、実施例1の比較より、同一ロジン量でもビヒクル処理により、鮮明性が向上したことを意味する。

【0017】(オフセット印刷適性試験)インキを水に乳化して得られた水可溶分を含むインキ抽出水を作成し、表面張力を測定した。比較例1の顔料は61.5 dyne/cmに対し、比較例2の顔料は56.7 dyne/cmと表面張力が低下した。実施例1の顔料は61.561.5 dyne/cmと比較例1と差が無く、ビヒクル処理はオフセット印刷適性に悪影響を与えないことが推定された。

【0018】実施例2

1-アミノ-4-メチルベンゼン-2-スルホン酸92部、1-アミノ-4-メチルベンゼン-3-スルホン酸2.9部を水1500部と水酸化ナトリウム20部からなる溶液に溶解した。これに35%塩酸124部を加え酸析後、氷1000部を加え0℃に冷却した。この冷却液に水100部に亜硝酸ナトリウム35部を溶解した溶液を加え、3℃以下で30分間攪拌してジアゾ成分を得た。タマノール361を50部、アマニ油20部、5号ソルベント30部を200℃で加熱溶解して得られた先述のオフセットインキ用ビヒクル21.2部(染料に対し10%)を、25%ロジンソープ84.8部(染料に対し樹脂固形分として10%)に40℃で分散した。このビヒクル-ロジン分散液をβ-オキシナフトエ酸95部を水3000部と水酸化ナトリウム51部からなる溶

6

液に溶解した水溶液中に加え、15℃に調整し、カップラー成分を得た。カップラー成分にジアゾ成分を20分間かけて滴下し、カップリング反応を進めた。これに35%塩化カルシウム水溶液300部を加え、1時間攪拌してレーキ化反応を完結させた。この時のpHは11.0であった。ついで80℃に加熱後濾過、水洗、乾燥、粉碎して245部のモノアゾレーキ顔料を得た。

比較例3

オフセットインキ用ビヒクルをロジンソープに分散させなかった他は、実施例2と同様に操作してモノアゾレーキ顔料を得た。

【0019】(インキビヒクルへの濡れ試験)インキビヒクル70部を紙コップに入れ、これに250メッシュ金網をパスした実施例2、比較例3の顔料をそれぞれ20部加え、均一になるように混合攪拌してプレミックスインキを作成した。比較例3の顔料は均一になるまでに7分を要したが、実施例2の顔料は4分で均一となった。このことは、インキビヒクルへの濡れが向上したことを意味する。

(分散性試験)プレミックスインキを3本ロールで練肉すると、比較例3の顔料は4パスで粗粒子が消失した。これに対し、実施例2の顔料は2パスで粗粒子が消失した。このことは、分散性が向上したことを意味する。

(光沢度試験、及び目視ブロンズ)タック8.0に調製したインキを、アート紙にRIテスターにて展色刷りしたときの光沢は、実施例2の顔料の方が比較例3の顔料より4%高かった。また、目視によるブロンズは、実施例2の顔料の方が比較例3の顔料より少なかった。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、ロジンの使用量を必要最小限とした新規表面処理法により、オフセットインキビヒクルへの濡れを向上、かつ機械的分散性を向上せしめたモノアゾレーキ顔料、該顔料の製造方法およびオフセットインキが提供される。

diazonium component made from 1-amino-4-methylbenzene-2-sulpho- nic acid and 1-amino-4-methylbenzene-3-sulphonic acid and 2-aminonaphthalene-1-sulphonic acid using a vehicle rosin dispersion (less rosin content than a rosin soap). An offset ink prepared using the lake pigment showed better flashing property, better flowability and freshness than a pigment made using a rosin soap in place of the vehicle rosin dispersion.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: AZO LAKE PIGMENT OFFSET INK PREPARATION AZOIC DYE COUPLE DIAZONIUM SALT AROMATIC AMINE COUPLE COMPONENT METAL SALT

DERWENT-CLASS: A21 A97 E21 G02

CPI-CODES: A03-C02; A10-E01; A12-W07D; E21-C01; G02-A04A; G02-A04B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

G015 G022 G100 G221 H1 H100 H141 K0 K4 K431
M210 M211 M240 M280 M281 M320 M414 M510 M520 M531
M540 M782 M903 M904 Q332 Q348 R023 W002 W031 W122
W131 W324 W334 W335

Markush Compounds

199519-E6501-Q

Chemical Indexing M4 *02*

Fragmentation Code

G022 G221 H4 H401 H441 H8 J0 J011 J1 J131
M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M782 M903 M904
Q332 Q348 R023 W002 W031 W122 W131 W324 W334 W335

Markush Compounds

199519-E6502-Q

Chemical Indexing M4 *03*

Fragmentation Code

A100 A119 A200 A220 A238 A400 A425 A500 A600 A940
A960 C710 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807
M411 M417 M630 M782 M903 M904 Q332 Q348 R023 W002
W031 W122 W131 W324 W334 W335

Markush Compounds

199519-E6503-Q 199519-E6504-Q 199519-E6505-Q 199519-E6506-Q 199519-E6507-Q
199519-E6508-Q

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 017 ; R24027*R P0599 D01 D60 F35 ; M9999 M2324 ; H0226 ; M9999
M2391 Polymer Index [1.2] 017 ; P0226 P0282*R D01 D18 F30 ; H0226 ; M9999 M2391
Polymer Index [1.3] 017 ; ND01 ; Q9999 Q8797 Q8775 ; K9745*R ; B9999 B3532 B3372 ;
B9999 B3554*R Polymer Index [1.4] 017 ; H0226

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-067209

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)